解 説

色材, 76 [8], 301-306 (2003)

再溶解型光架橋・硬化樹脂

白井正充*

1. はじめに

光照射により架橋構造を形成し、溶剤に不溶になる感光性高分子はこれまでにきわめて多くの種類が開発され、画像形成材料、光造形材料、光硬化型接着剤・塗料などとして広範囲な分野で用いられている^{1,2)}。通常、これらの感光性高分子の分子設計においては、それぞれの用途において必要とされる物性（架橋・硬化物の熱特性、耐溶剤性、耐アルカリ性、光硬化感度、感光波長域など）に重点がおかれている。永久塗膜として利用する場合は別にして、使用した後、硬化樹脂を除去することが必要な場合や使用後除去できれば好都合な場合も多い。一般に、架橋・硬化樹脂の除去は困難である。従来より試みられている硬化・架橋樹脂の除去法には、強アルカリや強酸による過酷な条件下での化学反応を用いる分解法、あるいは有機溶剤による膨潤を利用し、機械的手段によって除去法などがある。しかし、基材を傷つけずにその上の架橋・硬化樹脂を除去するのは一般に困難である。これまで、使用した後の除去・回収・処理を考慮した架橋・硬化型感光性樹脂に関する研究はほとんどない。本稿では図-1に示すように、高分子中の架橋反応部位に特殊な官能基を導入することにより、光照射によって架橋・硬化するが、その後適当な温度で加熱する

ことにより、再度溶剤に可溶になる機能を付与した光架橋・硬化型高分子を紹介する。このような高分子は使用後の回収・除去が容易であるだけでなく、回収した高分子が再利用できれば、廃棄高分子の処理過程における環境負荷の軽減や省資源化の観点からも意義深いことである³⁾。

2. 光架橋・硬化樹脂

光照射によって高分子間に結合が形成され、3次元網目構造を形成する高分子（架橋高分子）は光架橋型高分子として分類され、感光性高分子の中の一類をしめている。光架橋型高分子は2つのタイプに分けることができる。（1）高分子鎖に結合した官能基（この場合は感光基とも呼ぶ）やオリゴマー中の官能基が光のエネルギーによって直接反応し、架橋結合を形成するタイプと、（2）官能基を含む高分子や多官能性モノマー・オリゴマーに添加した特殊な化学物質（感光剤）が、まず光で反応し、その結果生成した活性化学種が架橋反応を引き起こすタイプがある。後者のタイプでは、感光剤の光反応で生成する活性種としては、ラジカル、ナイトレン、強酸、アルキルアミンなどが利用される。

光で直接架橋するタイプの代表はポリケイ皮酸ビニルである。側鎖のケイ皮酸エステルユニットは紫外光照射により効率よく環

図-1 再溶解型光架橋・硬化高分子の設計

平成 15.6.4 受理
Photocrosslinkable Polymes with Redissolution Property
Masamitsu SHIRAI

* 大阪府立大学大学院工学研究科応用化学分野
大阪府堺市学園町 1-1 (〒 599-8531)

〔氏名〕 しらい まさみつ
〔現職〕 大阪府立大学大学院工学研究科教授
〔趣味〕 テニス
〔経歴〕 1973 年大阪府立大学大学院工学研究科応用科学専攻、修士課程修了。
1973 年大阪府立大学工学部助手。
1978 年工学博士。1978—1979 年米国ニューヨーク州立大学博士研究員。講師、助教授を経て 1997 年より現職 専門：高分子化学（特に光機能性高分子）

化付加反応で2量化するので架橋体が形成に利用される。同じように2量化反応をする感光基として、シンナミリデン基、ベンザルアセトフェノン基、スチルベン基、 α -フェニルマレイミド基など多くのものが知られている⁴⁾。

ビスアジド化合物と環化ゴムのブレンド系では、光照射により、アジド基が分解し高活性なナイトレンを生成する。このものは高分子中の2重結合に付加したり、C-H結合に挿入反応をしたりする。2官能のビスアジド化合物は効果的な光架橋剤として用いられている。

光酸発生を利用するタイプの基本的な構成は、光照射により強酸を発生する化合物(光酸発生剤)と酸で反応する官能基を側鎖に有する高分子を組合わせたものである。この系で使われる高分子としては、側鎖にエポキシ基やビニルエーテル基をもつものもある。光で発生した酸が高分子側鎖の官能基の分子間反応を引き起こし、架橋構造が形成される。この系では光酸発生剤が重要であり、いろいろなものが開発されている。代表的な光酸発生剤としては、スルホニウム塩型やヨードニウム塩型のようなイオン性のものの他、非イオン性のものではフェナシルスルホン型、O-ニトロベンジルエステル型、イミノスルホナート型、N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステル型などがある⁵⁾。

光によるアミン発生を利用するタイプでは、アミンと直接反応したり、あるいはアミンを触媒として反応する官能基を側鎖に有する高分子と、光によりアミンを発生する化合物(光塩基発生剤)との組合わせで構成される。この系では側鎖にエポキシ基を含む高分子に関するものが報告されている。光酸発生剤にくらべて、光塩基発生剤の種類は多くないが、代表的なものとしては、Co-アミン錯体、オキシムのカルボン酸エステル、カルバミン酸エステル、4級アンモニウム塩化合物などが知られている⁶⁾。光塩基発生剤を用いる架橋系では、光酸発生剤を利用した場合のように、架橋体中に酸が残らないので永久塗膜材等での利用では有利である。

3. 再可溶化できる光架橋型高分子とは

光照射により架橋・硬化する高分子はこれまでにきわめて多くの種類が開発され、広い分野で用いられている。架橋・硬化した高分子は不溶・不融であり、多くの用途においては、この性質が利用されている。一方、このような性質は一度使用した高分子の除去・回収をきわめて困難なものにしている。架橋・硬化樹脂の除去に関しては、化学薬品を用いた方法や機械的手法に関するものなど、幾つかの研究があるが何れも基板を傷つけるなどの欠点をもっている。再可溶化できる光架橋型高分子とは、光照射によって架橋構造を形成し溶剤に不溶になるが、ある種の処理(たとえば加熱処理)をすれば線状高分子にもどり、溶剤に可溶になるものである。

4. 再可溶化型光架橋・硬化樹脂の分子設計

再可溶化できる光架橋型高分子として、2つのタイプが考えられる。(1)ベースとなる高分子と架橋剤のブレンド型(二成分型)および(2)側鎖に官能基を有する高分子型(一成分型)である。光架橋性高分子はネガ型(光照射された部分が溶剤に不溶になり、現像液で現像すると露光部分が溶解せずに残る)の感光性

高分子である。優れた感光性高分子の一つの条件は、高感度であることである。高感度を達成するために、一つのフォトンで一つの架橋反応をする系よりも、光照射により酸などの活性種を発生させ、その酸を触媒とする連鎖架橋反応を利用する系(化学増幅型)を用いるのが好ましい。

(1)のタイプの概念を図-1aに示す。この場合は、可溶性の高分子に架橋剤を混ぜたものを光架橋型高分子とする。架橋剤としては、両末端に架橋反応に関与する官能基をもち、両官能基をつなぐ部分に熱分解性の官能基を挿入したものを用いる。光照射により、架橋サイトが反応し架橋体を生成するが架橋体を加熱すれば熱分解サイトが分解して溶剤に可溶な線状高分子になる。この系ではベースポリマーや架橋剤の種類の組合わせが容易であり、架橋密度や感度等の特性をコントロールしやすい。

(2)のタイプの概念を図-1bに示す。この系では側鎖に架橋サイトを結合させた高分子を利用するが、架橋サイトと高分子主鎖の間に熱分解しやすい結合を挿入することが必要である。光酸発生剤の存在下での光照射で架橋反応が形成されるが、加熱により、熱分解サイトが解裂して溶剤に可溶な線状高分子が再生する。この系では(1)のタイプで見られるような、架橋剤とベースポリマーと相溶性が問題になることはない。

4.1 高分子-架橋剤ブレンドタイプ^{6,7,8,9)}

ベースポリマーとしてポリビニルフェノール(PVP)を用い、架橋剤としてジエポキシ化合物C1~C4を用いた(図-2)。C1~C3は相当するカルボン酸と α -テルピネオールから得られたエステルをエポキシ化して得ることができる。C4は市販品である。C1~C3は両末端にエポキシユニットをもっており、2つのエポキシ基は3級のカルボン酸エステル結合でつながっている。C1~C3分子中の3級エステルは、それぞれ、236°C、211°C、222°Cで分解して相当するカルボン酸とオレフィンの2種類の化合物が生成する。一方、1級のカルボン酸エステル結合を有するC4の分解温度は340°Cと高く、また3級エステルのように単純な分解反応ではない。これら架橋剤(20mol%)と光酸発生剤(5Wt%)およびPVPを溶剤に溶解し、スピコートでサンプル薄膜を作製する。サンプル薄膜に紫外光(254nm)を照射し、その後低温で加熱すると溶剤に不溶になる。この系は光照

図-2 熱分解型ジエポキシ架橋剤

射のみでは不溶化しない。光酸発生剤としてはいろいろなものを利用できるが、ここでは9-フルオレニリデンイミノ *p*-トルエンスルホナート (FITS) を用いた。このものは、フルオレノンオキシムとトルエンスルホニルクロリドから容易に合成でき、耐熱性にもすぐれた光酸発生剤である。図-3 に示すように、FITS は紫外光照射により、*p*-トルエンスルホン酸を生成する。光酸発生剤の種類を選択することにより、366 nm 光や 436 nm 光で架橋する系の構築も可能である。架橋剤として C 1 を用いた時の架橋・熱分解の機構を図-4 に示す。光照射で発生した酸が PVP のフェノール性 OH 基と架橋剤のエポキシ基との反応の触媒となり、比較的低い温度 (〜100°C) で加熱により高分子架橋体 (A) が得られる。得られた架橋体を 120°C〜160°C で加熱すると、3 級エステル部分が解裂して線状高分子 (B) が生成する。B はフェノールの 3 級エーテルの構造を有しているので、酸存在下での加熱では分解し、PVP を生成する。このものはアルカリやテトラヒドロフランなどの有機溶剤に溶解する。高分子架橋体の熱分解温度は用いた架橋剤の種類により変化する。また、光酸発生剤の種類を変えると、架橋に必要な加熱温度や架橋体の分解温度を変えることができる。この系では PVP の代わりにメタクリル酸/メタクリル酸エステル共重合体のようにカルボキシル基を含む高分子などもベースポリマーとして用いることができる。

図-3 光酸発生

PVP/架橋剤/光酸発生剤からなる系の光架橋と再溶解挙動の例を図-5 に示す。この系では PVP に対して 20 mol % の架橋剤を添加し、さらに 5 wt % の FITS を加えたもののシクロヘキサノン溶液を調製し、シリコンウエハー上にスピンキャストして、膜厚 0.5 μm のサンプルを得た。低圧水銀灯を用いて、空気下、254 nm 光 (60 mJ/cm²) を照射した。この系は光照射のみでは架橋・硬化しないが、露光後、比較的低温で加熱すると架橋し、溶剤に不溶になる。架橋に必要な加熱温度は架橋剤の構造に依存した。架橋剤 C 1 を用いた場合は、110°C での加熱で架橋し、膜は溶剤に不溶になったが 120〜160°C の加熱では架橋サイトが分解するので、膜は溶解した。一方、170°C 以上の高温での加熱では再度不溶化した。これは熱分解で生成するカルボン酸とフェノ

図-5 PVP/架橋剤系の光架橋と溶解挙動

現象溶剤：テトラヒドロフラン，加熱時間：10 分

架橋剤：(□)C 1 (○)C 2 (△)C 3

PEB temp. は Post Exposure Bake Temperature の略で、光照射した試料の加熱温度を示す。

図-4 高分子—架橋剤ブレンドタイプの光架橋と熱分解機構

ール部位とのエステル化反応で再度架橋部位が形成されるためである。架橋剤として、C2やC3を用いたときも同様な傾向が見られた。したがって、本系では架橋剤に対応した加熱処理温度の選択が重要である。

4.2 側鎖に官能基をもつタイプ^{9,10,11)}

側鎖に熱分解型架橋基をもつ高分子を得るため、エポキシ基とエステル基を同一分子中にもつアクリル型モノマー (MOBH) を新規に開発した。このものは天然物由来の α -テルピネオールとメタクリロイルクロリドからエステルを合成し、ついでエポキシ化する2段階の合成経路で容易に得られる。モノマー MOBH はラジカル開始剤を用いて単独重合でできるだけでなく、スチレン型やアクリル型モノマーなど、種々のビニルモノマーと共重合することもできる (図-6)。

図-6 側鎖に官能基をもつ高分子の光架橋と熱分解機構

側鎖に架橋サイトとしてのエポキシ部分と熱分解サイトとしての3級エステル部分をもつポリマーの光架橋・再溶解の機構は図6のように示される。エポキシユニットに対して3.6 mol % の FITS を添加したポリマー C の薄膜に紫外光照射すると、30 mJ/cm² という少ない露光量で95%の高い不溶化率が得られた。光照射で発生した酸を触媒とする側鎖エポキシユニットの開環反応による重合で架橋体が形成されるためである。架橋体 (D) を160°Cで加熱するとカルボン酸エステル部分の分解がおこる。熱分解により架橋体Dはポリメタクリル酸 (E) に変換されるので、アルカリあるいはメタノールに可溶になる。

FT-IR スペクトルにおいては、加熱によりエステル基 (1740 cm⁻¹) のピークが消失し、カルボン酸 (1715 cm⁻¹) のピークが出現した。また、エステルの C-O-C に起因する 1140 cm⁻¹ のピークが消失した。熱重量分析 (TGA) からは、熱分解による重量減少は約60%であり、側鎖エステル基が脱離したときの理論値64%にほぼ一致している。このことは、架橋体生成に関与しているエポキシユニットの重合体はその分子量が小さいか、ある

いは加熱時に分解され、飛散するものと考えられる。

図-7は光酸発生剤を含むCのフィルムを光架橋した後140~180°Cで加熱したもののメタノールに対する溶解性と加熱時間の関係を示す。140°Cの加熱ではポリメタクリル酸ユニットはほとんど生成しないのでメタノールには溶解しなかった。一方、150°C以上の加熱では、架橋ポリマーは溶解した。たとえば、180°Cの加熱では、約2分の加熱で完全に溶解した。

図-7 熱分解した架橋体Dのメタノールへの溶解

加熱温度: (△)140 (□)150 (○)160 (◇)170 (▽)180°C。

PEB time は Post Exposure Bake Time の略で、光照射した試料の加熱温度を示す。

MOBH と t-but-メタクリレート (TBMA) の共重合体 P (MOBH-TBMA) や MOBH と t-ブトキシスチレン (BUOST) との共重合体 P (MOBH-BUOST) も同様に、光架橋による不溶化と再溶解が可能なポリマーである。いずれのポリマーも光架橋は MOBH の部分でおこる。しかしこれらのポリマーでは MOBH の分解のみならず TBMA や BUOST の熱分解も同時に起こり、ポリメタクリル酸やメタクリル酸/ポリビニルフェノール共重合体を生成するので、アルカリに可溶となる (図-8)。

図-9に示すように、MOBH と α -スチレンスルホン酸エステルの共重合体を用いれば水に再溶解できる光架橋型高分子を設計することができる^{12,13)}。目的の高分子 F はそれぞれ相当するモノマーのラジカル共重合で得られる。酸発生剤 FITS を含む高分子 F の薄膜に紫外光照射すると架橋体 G が生成する。架橋による不溶可率は光照射後の加熱 (60—100°C) により増大する。架橋体 G を適当な温度で加熱すると、カルボキシル基とスルホン酸基を側鎖に含むポリマーが生成し、このものは水に溶解する。

架橋体 G (R=Cyclohexyl) を、120~220°Cで加熱すると線状高分子 H が得られ水に溶解する。また、架橋体 G (R=CH₂C(CH₃)₃) を熱分解し、可溶化させるためには160—200°Cでの加熱が必要である。しかし、架橋体 G (R=Phenyl) では240°Cの加熱によっても再溶解は起こらなかった。これは、スルホン酸のフェニルエステルの熱安定性が高く、この温度では分解してスルホン酸ユニットを生成しないからである。架橋したポリマー G の熱分解による可溶化挙動を図-10に示す。架橋体 G (R=cyclohexyl や R=CH₂C(CH₃)₃) では240°Cで加熱すると不溶化する。これは熱分解で生成したメタクリル酸ユニットが分子内あるいは分子間で脱水反応を起こし、カルボン酸無水物が生成するためである。スルホン酸エステルユニットの R がフェニル基の

図-8 架橋した P(MOBH-TBMA) と P(MOBH-BUOST) の分解機構

場合は、架橋体を 240℃で加熱しても、スルホン酸エステルユニットが分解しないので、水に対する再溶解は起こらない。したがってこの系ではスルホン酸エステルのアルキル基 R の選択により再溶解のための加熱温度をコントロールすることができる。

架橋した高分子 G (R=CH₂C(CH₃)₃) の熱分解による酸ユニットの生成とエステルユニットの消失をリアルタイム FT-IR で検討した。結果を図-11 に示す。光架橋した高分子 G (R=CH₂C(CH₃)₃) の薄膜を 150℃で加熱した時のカルボン酸エステルに起因する 1720 cm⁻¹ のピークの減少、スルホン酸エステルに起因する 1178 cm⁻¹ のピークの減少、およびスルホン酸ユニットに起因する 1018 cm⁻¹ の増大を追跡した。このポリマーではカルボン酸エステルの分解がさきにおこり、少し遅れてスルホン酸エステルの分解が起こることがわかった。スルホン酸エステルの分解と

図-10 加熱した架橋体 G の溶解挙動
加熱時間：10 分
(□) G(R=cyclohexyl)
(△) G(R=CH₂C(CH₃)₃)
(○) G(R=phenyl)

図-11 架橋体 G(R=CH₂C(CH₃)₃) の熱分解
実線：カルボン酸エステル
破線：スルホン酸エステル
点線：スルホン酸

図-9 水に再溶解する光架橋型高分子の分解機構

スルホン酸の生成はよく一致していた。一方、架橋体 G で R 基が Cyclohexyl 基の場合は、カルボン酸エステルとスルホン酸エステルの分解は同時に起ることがわかった。

5. おわりに

再溶解が可能な光架橋・硬化型高分子について述べた。このような高分子材料は、光を用いた画像形成能を必用とするが、使用後は除去しなければならない用途での利用が考えられる。電子材料、印刷材料、接着材料などへの応用が期待できる。一方、機能を活用することとは異なった視点から見れば、ここで述べた高分子の特徴は環境対応型であるといえる。不溶・不融である架橋・硬化型高分子材料は使用後は廃棄するしかないと考えられている。しかし、廃棄処理に対する環境負荷の軽減や省資源の観点から、使用後の架橋・硬化樹脂を再利用あるいは再資源化することはきわめて重要である。特定の機能や用途に対応する材料だけでなく、汎用の光架橋・硬化樹脂材料においても本講で述べた概念が必要になってくるものと思われる。

文 献

- 1) 白井正充, 高分子学会編: 「新高分子実験学 4 高分子の合成・反応 (3)」, 共立出版, pp. 247-330 (1996).
- 2) 市村國宏 他: 「光硬化技術実用ガイド」, テクノネット社, (2002).
- 3) 白井正充 他: 「グリーンケミストリー入門」, アイピーシー, (2000).
- 4) 永松元太郎 他: 「感光性高分子」, 講談社サイエンティフィク (1984).
- 5) M. Shirai, et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2483 (1998).
- 6) 岡村晴之 他: 第 10 回ポリマー材料フォーラム講演要旨集, p. 67 (2001).
- 7) H. Okamura, et al.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **40**, 3055 (2002).
- 8) 白井正充: 高分子加工, **50**, 290 (2000).
- 9) 白井正充: 未来材料, **2**, 20 (2002).
- 10) M. Shirai, et al.: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **15**, 715 (2002).
- 11) M. Shirai, et al.: *Chem. Mater.*, **14**, 334 (2002).
- 12) 白井正充 他: 第 51 回高分子年次大会講演予講集, p. 716 (2002).
- 13) M. Shirai, et al.: *Chem. Lett.*, 940 (2002).